

Lithium ion cell

Publication number: CN1192292

Publication date: 1998-09-02

Inventor: HFRR R (DE)

Applicant: VARTA BATTERIE (DE)

Classification:

- international: **H01M4/40; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40; H01M10/44; H01M6/50; H01M4/40; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; H01M10/42; H01M6/00; (IPC1-7); H01M10/40; H01M10/44**

- European: H01M10/40; H01M10/44

Application number: CN19961095967 19960523

Also published as:



WO9705667 (A1)
EP0842550 (A1)
US6025093 (A1)
EP0842550 (A0)
DE19528049 (A1)

[more >>](#)

Report a data error here

Abstract not available for CN1192292

Abstract of corresponding document: DE19528049

The invention relates to a lithium ion cell consisting of a positive electrode containing a lithium-containing chalcogenous compound of a transition metal, a non-aqueous electrolyte and a carbon-containing negative electrode isolated by a separator, in which the cell contains lithium metal or a lithium alloy in a form spatially separated from the electrodes, where the lithium metal or lithium alloy has a connection to the current derivation of an electrode and an ionic connection to the electrodes via the electrolyte.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96195967.3

[43]公开日 1998年9月2日

[11] 公开号 CN 1192292A

[22]申请日 96.5.23

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马铁良 萧掬昌

[30]优先权

[32]95.7.31 [33]DE[31]19528049.0

[86]国际申请 PCT / EP96 / 02214 96.5.23

[87]国际公布 WO97 / 05667 德 97.2.13

[85]进入国家阶段日期 98.1.26

[71]申请人 瓦尔达电池股份公司

地址 联邦德国汉诺威莱诺伊弗51号

[72]发明人 R·赫尔

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 锂离子电池

[57]摘要

发明涉及一种锂离子电池，其中包括一种含有含锂的过渡金属元素的硫族化物的正极本、一种非水电解质和一种由隔离器隔离的含碳负极。其中，锂金属或锂合金与一个电极的引线电连接并通过该电解质与各电极进行离子连接。

说 明 书

锂 离 子 电 池

本发明涉及一种锂离子电池，其中包括一种含有一种含锂的过渡金属元素的硫族化物的正极、一种非水电解质和一种由隔离器隔离的含碳负极。
5

根据 *Electrochimica Acta* (电化学学会学报), 38 卷, 第 9 期, 1211-1231 页 (1993), J. M. Tarascon 和 D. Guyomard 的文献介绍, 上述锂离子电池在经过第 1 次充/放电周期之后要承受不可逆的锂离子的流失。导致其功率降低 25-50%。在此情况下, 锂离子与负极中的活性物质 (其中含有碳) 化合, 再也不能作为电荷迁移之用。为了补偿这种功率的流失, 已经有人提出在负极处设置一个锂离子储槽, 用来添加正丁基锂或碘化锂。其他由于和电解质产生的化学反应或者由于在硫属化合物中所含的杂质或组分的改变而产生的锂离子的流失也都采用这种办法加以补偿。
10

在文献 EP-A-201038 中建议, 在正极及/或负极中掺杂锂离子。采用这种办法之后, 正极的放电量要比负极测得的电量明显大 1.1 至 3 倍。另外, 从文献 US-PS 5,162,176 中可知, 要用电极物质对含碳负极进行 1-6% 重量的锂化预处理, 用来补偿不可逆的锂离子流失。现有的锂离子电池如果在空气中对电极的活性物质进行锂化处理易于产生分解反应, 结果会在电极的活性物质中增添锂, 所以在制造这种电池时要采用复杂昂贵的干室法。
15

在文献 US-Re. 33,306 中介绍的电池也有缺点, 即含碳的阳极材料与所存在的锂金属直接接触, 结果会产生一种反应活泼性特强的化合物, 从而导致生产成本的提高。
20

本发明的任务是提供在于一种由于不可逆的锂离子的化合所产生电荷流失量极小、制造方法简单的锂离子电池。

本发明的任务是这样完成的: 该电池包括在物理上与电极分离的形式存在的锂金属或锂合金; 锂金属或锂合金与一个电极的引线连接; 并且通过电解质与电极之间保持离子连接。通过电解质与电极保持连接的锂金属或者锂合金起到一个锂离子槽的作用。两者由于不可逆反应产生流失, 从而就会导致电池中的电荷流失。采用锂金属或者 LiAl 等一类的锂合金在制造工艺中便于操作。除此以外, 一个锂电池在使用时由于和电解质之间的反应所产生的变化也能通过锂储槽加以补偿。对于电极活性材料消耗和释放
25
30

锂离子的能力也同样能以补偿。重要的是：锂金属或者锂合金中的可用锂的量相当于电池中锂的理论循环量的 20-50%。通过在建议中以 mAh / g 总质量为单位所表示的锂或锂合金的量，就能够使锂电池功率的降低保持在极小的程度。锂储槽最好是采用将锂金属或锂合金作成圆盘或薄膜形状的办法装在锂电池中。在包含多个锂电池的棱柱形电池或卷绕形电池中，最好是将锂盘或锂膜设置在容器的基座中。按照本发明设置锂盘或锂膜的办法可以保证锂离子日后得以更为均匀地供应。 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 、 Li_xCoO_2 或者 Li_xNiO_2 等一类的硫族化合物适合作为阴极的活性物质使用；含碳量 >99.5% 并且具有层状结构的碳黑适合作为阳极活性材料使用，其 BET 表面在 $0.5-20 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间，其层间间距 d_{002} 在 $0.335-0.339 \text{ nm}$ 之间。

本发明的锂电池是采用这样的方法制造的：将未曾充电的电极和锂金属或锂合金装在电池之中，然后在电池中充填电解质，再将其密封。

在首次充电之前，最好是先将电池保存 10 天。在此情况下，锂金属或锂合金与（含碳的）负极材料和/或（含锂的）负极硫族化合物之间的势能差驱使锂离子向使锂离子将会产生不可逆化合的部位迁移，或者向生产中混入的痕迹量的水的反应部位迁移。在储存期间，电极之间重要的是产生短路，从而使两个电极和锂金属或锂合金之间形成导电连接。

现有电池在首次充电之后所发生的功率流失按原有电量计算高达 50%，但在采用本发明时，则降低到 5-10%。

现以一个卷绕式电池为例、结合图 1，对于按照本发明的一个锂离子电池作详细说明。

在此情况下，图 1 所示是一个对比电池（1）和一个按照本发明的锂离子电池（2）的电量（C）与使用周期数（n）的关系曲线图。

对比示例：

将 3.25g 的 LiMn_2O_4 和 15 mg 的碳黑和 10 mg 的聚丙烯酸酯粘合剂在水中制成分散液。将分散液涂布在一张 $20 \mu\text{m}$ 厚的铝铂上，经过干燥，卷制成卷，制成一个正极，其尺寸为 $34 \times 3.85 \times 0.0175 \text{ cm}$ 。

将 950mg 的石墨粉连同 50 mg 粘合剂在水中制成分散液，然后将其涂布在一张 $15\mu\text{m}$ 厚的铜铂上，经过干燥，卷制成卷，制成一个负极，其尺寸为 $34 \times 3.85 \times 0.075 \text{ cm}$ 。

然后将两个电极将有涂层的一面上下对置，中间加置一层微孔聚丙烯隔膜隔开，卷成一个直径为 13 mm、长度为 42 mm 的卷状。

将卷状物插进一个电池容器（AA尺寸）中。将负极连接在容器体上。正极连接在电池顶端的电极插口上。在电池容器中灌入0.5g按50%:50%比例配成的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的电解液，然后密封。在电压范围3.3-4.3之间250mA的循环过程中，充电及放电电流为75mA。

5 示例1：

按照与对比示例类似的方式制成的一个本发明的锂离子电池。其差别在于：将直径为12mm、厚度为0.5mm的锂盘置入电池容器的底板中。将锂盘通过电池容器对负极短路。该电路在循环使用过程前要贮存一周。

10 图1所示是锂离子对比电池（1）和本发明的锂离子电池（2）在使用循环过程中的电量|C|对比图。本发明的锂离子电池（2）在使用循环过程中的电量要比对比电池（1）的大20%。

说 明 书 附 图

